

USE OF POLYMERS AS BIOCIDES

Patent number: WO9732477
Publication date: 1997-09-12
Inventor: GEBHARDT NORBERT (DE); ZELLER DIETER (DE); NILZ CLAUDIA (DE); STEUERLE ULRICH (DE); JOHANSEN CHARLOTTE (DK)
Applicant: BASF AG (DE); GEBHARDT NORBERT (DE); ZELLER DIETER (DE); NILZ CLAUDIA (DE); STEUERLE ULRICH (DE); JOHANSEN CHARLOTTE (DK)
Classification:
- **international:** A01N25/10; A01N33/04; A01N25/10; A01N33/00;
(IPC1-7): A01N33/04; A01N25/10
- **european:** A01N25/10; A01N33/04
Application number: WO1997EP01082 19970304
Priority number(s): DE19961008555 19960306

Also published as:

- EP0884945 (A1)
- US6261581 (B1)
- DE19608555 (A1)
- BR9707833 (A)
- EP0884945 (B1)

[more >>](#)**Cited documents:**

- US4463193
- US3714259
- EP0071050
- EP0216387
- XP002033696

[Report a data error here](#)

Abstract of WO9732477

The invention concerns the use as biocides of polymers which contain the following incorporated by polymerization: (a) between 0.1 and 100 mol % vinyl amine units or ethylene imine units; (b) between 0 and 99.9 mol % units of at least one monomer selected from the group comprising open-chain N-vinyl carboxylic acid amides, vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl alcohol, C1 to C6 alkyl vinyl ether, monoethylenically unsaturated C3 to C8 carboxylic acids, their esters, nitriles, amides and anhydrides, N-vinyl urea, N-vinyl imidazoles and N-vinyl imidazolines; and (c) between 0 and 5 mol % units of monomers having at least two ethylenically unsaturated double bonds. The total of (a), (b) and (c) in mol % is always 100.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

{
THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: A01N 33/04, 25/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/32477
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. September 1997 (12.09.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01082		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1997 (04.03.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 08 555.1	6. März 1996 (06.03.96)	DE	Veröffentlicht
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE)		<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GEBHARDT, Norbert [DE/DE]; Grundwiesenweg 3, D-67434 Neustadt (DE). ZELLER, Dieter [DE/DE]; Ruländerweg 32, D-69168 Wiesloch (DE). NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D-67127 Rödersheim-Gronau (DE). STEUERLE, Ulrich [DE/DE]; Heckerstrasse 33, D-69124 Heidelberg (DE). JOHANSEN, Charlotte [DK/DK]; Vasevej 1, DK-2840 Holte (DK).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE)			

(54) Title: USE OF POLYMERS AS BIOCIDES**(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERISATEN ALS BIOZID****(57) Abstract**

The invention concerns the use as biocides of polymers which contain the following incorporated by polymerization: (a) between 0.1 and 100 mol % vinyl amine units or ethylene imine units; (b) between 0 and 99.9 mol % units of at least one monomer selected from the group comprising open-chain N-vinyl carboxylic acid amides, vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl alcohol, C₁ to C₆ alkyl vinyl ether, monoethylenically unsaturated C₃ to C₈ carboxylic acids, their esters, nitriles, amides and anhydrides, N-vinyl urea, N-vinyl imidazoles and N-vinyl imidazolines; and (c) between 0 and 5 mol % units of monomers having at least two ethylenically unsaturated double bonds. The total of (a), (b) and (c) in mol % is always 100.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Polymerisaten, die (a) 0,1 bis 100 Mol-% Vinylamin-Einheiten oder Ethylenimin-Einheiten, (b) 0 bis 99,9 Mol-% Einheiten mindestens eines Monomers aus der Gruppe bestehend aus offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkohol, C₁- bis C₆-Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₈-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und Anhydride, N-Vinylharnstoff, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen und (c) 0 bis 5 Mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und (c) in Mol-% immer 100 beträgt, als Biozid.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eestland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MIR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verwendung von Polymerisaten als Biozid

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten, die

(a) 0,1 bis 100 mol-% Vinylamin- oder Ethylenimin-Einheiten,

10 (b) 0 bis 99,9 mol-% Einheiten mindestens eines Monomers aus der Gruppe, bestehend aus N-Vinylcarbonsäureamiden, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkohol, C₁- bis C₆-Alkyl-vinylether, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₈-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und Anhydride, N-Vinyl-harnstoff, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen und

15

(c) 0 bis 5 mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

20 einpolymerisiert enthalten, als Biozid.

Aus Z. Chem., Band 27, 1 (1987) sind speziell funktionalisierte Polyvinylalkohole, Polyacrylate und Polyethylenimine zur Immobilisierung von antimikrobiell wirksamen Substanzen bekannt. Die 25 Wirkstoffe werden bei der Anwendung solcher Systeme kontrolliert freigesetzt. Die antimikrobielle Wirksamkeit beruht jedoch nach den Angaben in der Veröffentlichung auf der Freisetzung der bioziden Wirkstoffe.

30 Aus der SU-A-1 071 630 ist bekannt, daß Copolymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Natriumacrylat eine bakterizide Wirksamkeit aufweisen. Aus der EP-A-0 331 528 sind Copolymeren aus Ethylen und Dialkylaminoalkylacrylamiden mit biozider Wirksamkeit bekannt. Über antimikrobiell wirksame Polymerisate, 35 die Vinylphosphonium- und Vinylsulfonium-Gruppen enthalten, wurde in J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Band 31, 335, 1441, 1467 und 2873 (1993) sowie in Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 89 (1988) berichtet. Biozid wirksame Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylaminen sind aus Makromol. Chem., Suppl. Band 9, 25 40 (1985) bekannt. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue biozide Mittel zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von Polymerisaten, die

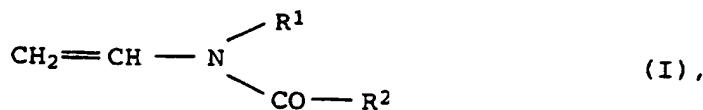
45

(a) 0,1 bis 100 mol-% Vinylamin- oder Ethylenimin-Einheiten,

2

(b) 0 bis 99,9 mol-% Einheiten mindestens eines Monomers aus der Gruppe, bestehend aus N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel

5



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

10

Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkohol, C_1 - bis C_6 -Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_8 -Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und Anhydride, N-Vinylharnstoff, N-Imidazolen und N-Vinylimidazolinen und

15

(c) 0 bis 5 mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und (c) 20 in mol-% immer 100 beträgt, als Biozid.

Die oben beschriebenen Polymerisate sind aus dem Stand der Technik bekannt, vgl. EP-B-0 071 050 und EP-B-0 216 387. Die Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate sind beispielsweise 25 dadurch erhältlich, daß man Mischungen polymerisiert, die

(a) 0,1 bis 100 mol-% offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide der oben angegebenen Formel I,
 30 (b) 0 bis 99,9 mol-% mindestens eines Monomers aus der Gruppe, bestehend aus Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C_1 - bis C_6 -Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_8 -Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und Anhydride, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen und
 35 (c) 0 bis 5 mol-% mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen,

polymerisiert und anschließend die Gruppe
 40



45

in der R^2 die in Formel I angegebene Bedeutung hat,

partiell oder vollständig aus den einpolymerisierten Monomeren der Formel I abspaltet.

Offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I sind beispielsweise 5 N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-Methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-Methylacetamid, N-Vinyl-N-Ethylacetamid, N-Vinyl-N-Methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Die offenkettigen Vinylcarbonsäureamide können allein oder in Mischung bei der Polymerisation eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man aus dieser 10 Gruppe von Monomeren N-Vinylformamid.

Bei den Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymerisaten handelt es sich um Polyethylenimine, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von Säuren, Lewissäuren oder Säuren-abspaltenden Katalysatoren wie Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Methylenchlorid, Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrabrommethan erhältlich sind. Die Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen Mw von 300 bis 1000000. Außerdem eignen sich solche Ethylenimin-Einheiten 20 enthaltenden Polymeren, die durch Propfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin oder durch Propfen von Polymerisaten offenkettiger N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I mit Ethylenimin erhältlich sind. Gepropfte Polyamidoamine sind beispielsweise aus der US-A-4 144 123 bekannt.

25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisate enthalten als Komponente (a) 0,1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% Vinylamin- oder Ethylenimin-Einheiten. Von den Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymerisaten verwendet man vorzugsweise Polyethylenimin mit Molmassen von 500 bis 500000.

Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate können dadurch modifiziert werden, daß man bei der Herstellung die Monomeren der Formel I mit anderen Monomeren copolymerisiert. Zu den in 35 Betracht kommenden Monomeren gehören Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₆-Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₈-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und soweit zugänglich auch die Anhydride, N-Vinylharnstoff, N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline. Beispiele für die genannten 40 Monomeren der Gruppe (b) sind Vinylester gesättigter Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat, monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₈-Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Vinylsäure, Allylessigsäure, Allyl-45 essigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Itacon-säure sowie deren Ester, Anhydride, Amide und Nitrile. Bevorzugt

eingesetzte Anhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

Geeignete Ester, die sich beispielsweise von Alkoholen mit 1 bis 5 C-Atomen ableiten, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat oder Glykole oder Polyalkylenglykole, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole oder Polyglykole mit einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure verestert ist, z.B. Hydroxyethyl- 10 acrylat, Hydroxymethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat und Hydroxybutylmethacrylat. Außerdem eignen sich Acrylsäuremonoester und Methacrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts bis zu 15 10000, vorzugsweise 1500 bis 9000 und Ester der genannten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat. Geeignete Amide sind beispielsweise Acrylamid und Methacrylamid. Die basischen Acrylate können in 20 Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren oder Carbonsäuren oder auch in quaternierter Form eingesetzt werden. Außerdem eignen sich als Comonomere Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie N-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinyl-2-ethylimidazol, N-Vinyl- 25 imidazolin und substituierte N-Vinylimidazoline, z.B. N-Vinyl-2-methylimidazolin. Außer den genannten Monomeren können auch Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und Acrylsäure-3-sulfopropylester als andere monoethylenisch ungesättigte Monomere 30 eingesetzt werden.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate enthalten vorzugsweise

- 35 (a) 1 bis 99 mol-% Vinylamin-Einheiten und
 - (b) 1 bis 99 mol-% Einheiten von Monomeren aus der Gruppe von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₆-Alkylvinylether, N-Vinyl- 40 harnstoff, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure sowie die Anhydride, Ester, Nitrile und Amide der genannten Carbonsäuren, N-Vinylimidazole, N-Vinylimidazoline und/oder Vinyl-alkohol-Einheiten, wobei die Summe aus (a), (b) und (c) in mol-% immer 100 beträgt.

5

Die Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate können noch dahingehend modifiziert werden, daß man bei der Copolymerisation Monomermischungen einsetzt, die als Comonomer (c) bis zu 5 mol-% einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Verbindung enthalten. Es entstehen dann vernetzte Copolymerisate, die bis zu 5 mol-%-Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül einpolymerisiert enthalten. Falls Vernetzer bei der Copolymerisation eingesetzt werden, beträgt die bevorzugt verwendete Menge 0,05 bis 2 mol-%. Die Mitverwendung der Monomeren (c) bewirkt eine Molgewichtserhöhung der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylen-bis-acrylamid, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldimethacrylat oder Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylethylenharnstoff, Divinylbenzol, N,N'-Divinylharnstoff, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Verbindungen wasserlösliche Monomere, beispielsweise Glykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate oder Glykoldimethacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts bis zu 3000.

Die Copolymerisate haben K-Werte von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 200. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

Die Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel I mit

- (b) 0 bis 99,9 mol-% mindestens eines Monomers aus der Gruppe, bestehend aus Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₆-Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₈-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und Anhydride, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen und
- (c) 0 bis 5 mol-% mindestens eines Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen

in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von inerten Löse- oder Verdünnungsmitteln hergestellt. Danach erfolgt in einer polymer-analogen Reaktion die Abspaltung der -CO-R²-Gruppen unter Bildung von Vinylamin-Einheiten. Da die Polymerisation in Abwesenheit von inerten Löse- oder Verdünnungsmitteln meistens zu uneinheitlichen Polymerisaten führt, ist die Polymerisation in einem inerten

Löse- oder Verdünnungsmittel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise solche inerten Verdünnungsmittel, in denen die offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamide löslich sind. Für die Lösungspolymerisation eignen sich beispielsweise inerte Lösemittel wie
5 Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Wasser sowie Mischungen der genannten inerten Lösemittel. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Sie erfolgt in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, die
10 beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt werden. Die Polymerisation kann gegebenenfalls allein durch Einwirkung von energiereicher Strahlung, z.B. Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen initiiert werden.

15

Um Polymerivate mit niedrigem K-Wert, z.B. von 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30, herzustellen, wird die Polymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende organische Verbindungen. Hierzu gehören beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde, wie Formaldehyd,
20 Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

25

Die Polymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durchmischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Monomeren diskontinuierlich copolymerisieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und dann die Reaktion ablaufen lässt. Diese Temperaturen liegen dabei im Bereich von 40 bis 180°C, wobei unter
30 Normaldruck, verminderter oder auch erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. Polymerivate mit einem hohen Molekulargewicht erhält man, wenn man die Polymerisation in Wasser durchführt. Dies kann beispielsweise für die Herstellung wasserlöslicher Polymerivate in wäßriger Lösung, als Wasser-in-Öl-Emulsion oder nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation erfolgen.

Um eine Verseifung der monomeren N-Vinylcarbonsäureamide während der Polymerisation in wäßriger Lösung zu vermeiden, führt man die Polymerisation vorzugsweise in einem pH-Wert-Bereich von 4 bis 9, insbesondere von 5 bis 8 durch. In vielen Fällen empfiehlt es sich, zusätzlich noch in Gegenwart von Puffern zu arbeiten, z.B. zur wäßrigen Phase primäres oder sekundäres Natriumphosphat zuzusetzen.

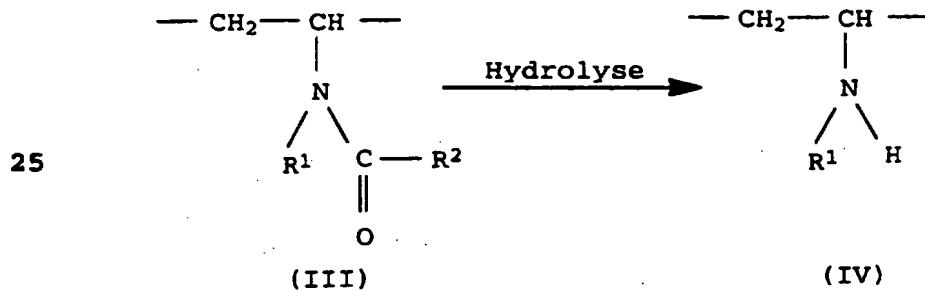
Aus den oben beschriebenen Polymerisaten erhält man durch Abspaltung von Gruppen der Formel



15

aus den Monomer-Einheiten der Formel III unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen die erfindungsgemäß zu verwendenden Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerivate:

20



30 Die Substituenten R^1 und R^2 haben in den Formeln (II) bis (IV) jeweils die in Formel I angegebene Bedeutung.

Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart von Wasser unter Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen durchgeführt, kann jedoch auch in Abwesenheit von Säuren, Basen oder Enzymen erfolgen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse, d.h. der Menge an Säure oder Base, bezogen auf das zu hydrolysierende Polymerisat, und der Reaktionstemperatur bei der Hydrolyse erhält man verschiedene Hydrolysegrade. Die Hydrolyse wird so weit geführt, daß 0,1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 1 bis 99 mol-%, der einpolymerisierten Monomereinheiten III aus dem Polymer abgespalten werden. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß solche Polymerivate eingesetzt, die 1 bis 99 mol-% Vinylamin-Einheiten und 1 bis 99 mol-% Einheiten der Formel III, vorzugsweise N-Vinylformamid-Einheiten enthalten, wobei die Summe der Angaben in mol-% immer 100 beträgt.

Für die Hydrolyse geeignete Säuren sind beispielsweise Mineral-säuren, wie Halogenwasserstoff (gasförmig oder in wäßriger Lösung), Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure (ortho-, meta- oder Polyphosphorsäure) und organische Säuren, z.B. C₁- bis 5 C₅-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure oder die aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Vor-zugsweise verwendet man zur Hydrolyse Salzsäure oder Schwefel-säure. Bei der Hydrolyse mit Säuren beträgt der pH-Wert 0 bis 5. 10 Pro Formylgruppenäquivalent im Polymerisat benötigt man bei-spieleweise 0,05 bis 1,5 Äquivalente an Säure, vorzugsweise 0,4 bis 1,2.

Bei der Hydrolyse mit Basen können Metallhydroxide von Metallen 15 der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodischen Systems verwendet werden, beispielsweise eignen sich Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontium-hydroxid und Bariumhydroxid. Ebenso können aber auch Ammoniak und Alkylderivate des Ammoniaks verwendet werden, z.B. Alkyl- oder 20 Arylamine z.B. Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Tri-ethanolamin, Morpholin oder Anilin. Bei der Hydrolyse mit Basen beträgt der pH-Wert 8 bis 14. Die Basen können in festem, flüssi-gem oder gegebenenfalls auch in gasförmigem Zustand verdünnt oder unverdünnt eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man als 25 Basen für die Hydrolyse Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge. Die Hydrolyse im sauren oder im alkalischen pH-Bereich erfolgt z.B. bei Temperaturen von 30 bis 170, vorzugsweise 50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden beendet. Be-sonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der zur Hydro-30 lyse die Basen oder Säuren in wäßriger Lösung zugesetzt werden. Nach der Hydrolyse führt man i.a. eine Neutralisation durch, so daß der pH-Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vor-zugsweise 3 bis 7 beträgt. Die Neutralisation ist dann erforder-lich, wenn ein Fortschreiten der Hydrolyse von teilweise 35 hydrolysierten Polymerisaten vermieden oder verzögert werden soll. Die Hydrolyse kann auch mit Hilfe von Enzymen vorgenommen werden.

Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten aus offenkettigen N-Vinyl-40 carbonsäureamiden der Formel I und mindestens einem der oben ge-nannten in Betracht kommenden Comonomeren tritt gegebenenfalls eine weitere Modifizierung der Polymerisate dadurch ein, daß die einpolymerisierten Comonomeren ebenfalls hydrolysiert werden. So entstehen beispielsweise aus einpolymerisierten Einheiten von 45 Vinylestern Vinylalkohol-Einheiten. In Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen können die einpolymerisierten Vinylester vollständig oder partiell hydrolysiert sein. Bei einer partiellen

Hydrolyse von Vinylacetat-Einheiten einpolymerisiert enthaltenden Copolymerisaten entfällt das hydrolysierte Copolymerisat neben unveränderten Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten sowie Einheiten der Formeln III und IV. Aus Einheiten monoethylenisch ungesättigter Carbonsäureanhydride entstehen bei der Hydrolyse Carbonsäure-Einheiten. Einpolymerisierte monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren werden bei der Hydrolyse chemisch nicht verändert. Dagegen verseifen Ester- und Amid-Einheiten zu Carbonsäure-Einheiten. Aus einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Nitrilen entstehen beispielsweise Einheiten von Amiden oder Carbonsäuren. Aus einpolymerisiertem N-Vinylharnstoff können ebenfalls Vinylamin-Einheiten gebildet werden. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Comonomeren kann analytisch leicht bestimmt werden.

15

Vorzugsweise verwendet man Polymerisate, die

- (a) Vinylamin-Einheiten und
- 20 (b) N-Vinylformamid-, Vinylformiat-, Vinylacetat-, Vinylpropionat-, Vinylalkohol- und/oder N-Vinylharnstoff-Einheiten einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise einzusetzende Polymerisate enthalten
- 25 (a) 0,1 bis 100 mol-% Vinylamin-Einheiten oder Ethylenimin-Einheiten und
- (b) 0 bis 99,9 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten.

30

Bei diesen Polymerisaten handelt es sich entweder um partiell oder vollständig hydrolysierte Homopolymerisate des Vinylformamids oder um Polyethylenimine.

35 Die partiell hydrolysierten Homopolymerisate von N-Vinylformamid enthalten bevorzugt

- (a) 1 bis 99 mol-% Vinylamin-Einheiten und
- 40 (b) 1 bis 99 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten einpolymerisiert und haben einen K-Wert von 5 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in 0,1 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders 45 bevorzugt werden solche hydrolysierten Homopolymerisate des N-Vinylformamids eingesetzt, die

10

(a) 10 bis 90 mol-% Vinylamin-Einheiten und

(b) 10 bis 90 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten

5 einpolymerisiert enthalten und einen K-Wert von 10 bis 120 (bestimmt nach H. Fikentscher in 0,1 %iger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) haben. Die Summe von (a) und (b) in mol-% beträgt immer 100.

10 Die oben beschriebenen Polymerisate besitzen eine sehr gute Wirkung gegen Mikroorganismen. Sie haben mikrobizide und mikrobiostatische Eigenschaften. Sie eignen sich daher als biozide Wirkstoffe bei der Herstellung von Desinfektionsmitteln sowie als Wirkstoffe für die Konservierung von technischen Produkten wie

15 Dispersionen, Emulsionen, Farben, Lacken, Bohr- und Schneidölen sowie Wasch- und Reinigungsmitteln. Sie können auch als biozide Wirkstoffe bei der Papierherstellung, z.B. zur Schleimbekämpfung, eingesetzt werden. Sie sind ferner zur bioziden Ausrüstung von technischen Produkten wie Anstrichen, Geweben, Vliesten sowie

20 Teppichbeschichtungen geeignet und können außerdem zum Schutz von beispielsweise Kühlwasserkreisläufen und anderen technischen wasserführenden Systemen gegen mikrobielle Kontamination verwendet werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisate können in allen Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Geeignete

25 Zusammensetzungen für Wasch- und Reinigungsmittel sind beispielsweise in R.D. Nr. 377 26 (1995) angegeben.

Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932)

30 in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und pH 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt.

Mikrobizide und mikrobiostatische Eigenschaften werden experimentell bestimmt. Sehr gut geeignete Prüfmethoden wurden von der

35 Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) für die Prüfung von Desinfektionsmitteln detailliert beschrieben.

Es wurden Röhrchenverdünnungstests gemäß den "Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren

40 (Stand 01.01.81, Verfahren leicht modifiziert)" mit Caseinpepton-Sojabohnenmehlpepton-Medium durchgeführt. Die Verdünnung erfolgte mit Wasser standardisierter Härte ohne weitere Hilfsmittel wie z.B. Tenside. Die Einstellung des pH-Wertes auf $7,2 \pm 0,2$ wurde mit 0,1 mol/l NaOH bzw. 0,1 mol/l HCl durchgeführt. Die Abstufung

45 der Prüfkonzentrationen erfolgte gemäß den von der DGHM vorge-

11

schlagenen Konzentrationsstufen. Die Auswertung erfolgte nach 72stündiger Bebrütung bei 36°C.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt die Stammnummern der Mikroorganismen und die "minimal wirksame Konzentration" ("MHK-Wert") an. Die Konzentrationen sind auf den jeweiligen Gehalt an Polymer mit 97 mol-% Vinylamin-Einheiten und 3 mol-% Vinylformamid-Einheiten bezogen. Der K-Wert des Polymerisats betrug 31.

10 Tabelle 1

Prüfkeim		MHK-Wert
<i>Staphylococcus aureus</i>	ATTC 6538	1400 ppm
<i>Escherichia coli</i>	ATTC 11229	700 ppm
<i>Proteus mirabilis</i>	ATTC 14153	2100 ppm
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ATTC 15442	350 ppm
<i>Candida albicans</i>	ATTC 10231	700 ppm

20 Die biozide Wirkung wurde auch durch Messungen in einer Malthus-Apparatur (Malthus Flexi M 2060, Malthus Instrument Limited) bestimmt. In die äußere Kammer einer Malthus-Apparatur wurden 3 ml TSB-Medium (Tryptone Soya Broth) gegeben. In die innere Kammer wurden 0,5 ml sterile KOH (0,1M) gefüllt. Die zu prüfenden Polymere wurden dem TSB-Medium zugesetzt. Es wurden jeweils Konzentrationsreihen geprüft. Die Medien wurden mit jeweils 10^3 koloniebildenden Einheiten per ml [KbE/ml] angeimpft. Anschließend wurde im Malthus Inkubator bebrütet. Wachsende Zellen produzieren CO₂, das sich in der KOH der inneren Kammer löst und dadurch die Leitfähigkeit der KOH ändert. Die Änderung der Leitfähigkeit wird von der Malthus-Apparatur gemessen. Die Detektionszeit für den Beginn des Wachstums wurde aufgezeichnet und ausgewertet.

35 Mikrobistatische Aktivität war erkennbar, wenn nach dem Animpfen der Wachstumsbeginn verzögert wurde oder ausblieb. Die minimal wirksame Konzentration (MHK-Wert) war die jeweils niedrigste Polymerkonzentration, die das Wachstum über einen Zeitraum von 100 h verhinderte (vgl. die Ergebnisse in den Tabellen 2 und 3).

40 In Tabelle 2 sind MHK-Werte von Polyvinylamin mit einem K-Wert von 30 für Gram-positive und Gram-negative Prüfkeime angegeben.

12

Tabelle 2

		MHK-Wert für Polyvinylamin [ppm]
5	Gram-positive Prüfkeime:	
	Bacillus subtilis	500
	Listeria monocytogenes	1000
	Staphylococcus aureus	500
10	Streptococcus mutans	500
	Gram-negative Prüfkeime:	
	Escherichia coli	4000
15	Pseudomonas aeruginosa	4000
	Pseudomonas fluorescens	2000
	Shewanella putrefaciens	1000
	Vibrio parahaemolyticus	1000

20

In Tabelle 3 sind MHK-Werte für verschiedene Polymerisate angegeben.

Tabelle 3

25		MHK-Wert [ppm] für			
		Bacillus subtilis	Staphylococcus aureus	Pseudomonas fluorescens	Shewanella putrefaciens
30	a)	Copolymerisat, enthaltend 70 mol-% Vinyl amin-Einheiten und 30 mol-% Vinylalkohol-Einheiten, K-Wert 49	100	100	
35	b)	Copolymerisat, enthaltend 80 mol-% Vinyl-amin-Einheiten und 20 mol-% N-Vinylharnstoff-Einheiten, K-Wert 80	100	500	2000
40					2000

Zur Bestimmung der mikrobiziden Wirkung wurden für alle Prüforganismen von Zellsuspensionen mit 10^8 KBE/ml Verdünnungsreihen in Faktor 10 Stufen angesetzt. Für jede Verdünnungsstufe wurde die jeweilige Detektionszeit für den Wachstumsbeginn gemessen. Daraus

13

ließen sich Eichkurven ableiten, die KbE/ml Animpfdichte in Abhängigkeit von der Detektionszeit darstellen.

Zu Zellsuspensionen mit 10^4 KbE/ml wurden die zu prüfenden Polymeren gegeben. Nach 30 min wurden mit jeweils 0,1 ml dieser polymerbehandelten Zellsuspension die äußeren Kammern im Malthus-Apparat angeimpft. Die Detektionszeit für den Wachstumsbeginn wurde gemessen. Blieb das Wachstum aus, dann wurde ein Aliquot zur Kontrolle auf Agar ausplattiert.

10

Mit Hilfe der Eichkurve ließ sich aus der gemessenen Detektionszeit die Anzahl koloniebildender Einheiten rückrechnen, die die Polymerbehandlung überlebt hatten. Eine Division durch die Ausgangskonzentration (10^4 KbE/ml) ergab den Abtötungsfaktor.

15

Durch die indirekte Rückrechnung der KbE nach Polymerbehandlung wurde vermieden, daß KbE direkt aus polymerbehandelten Suspensionen bestimmt werden mußte. Die direkte Bestimmung hätte aufgrund von Flockungen und Zusammenballungen der Bakterien zu Fehlinterpretationen führen können.

Die mikrobizide Aktivität wurde aus dem Abtötungsfaktor für Zellen aus stationärer Wachstumsphase ermittelt. Die minimal wirksame mikrobizide Konzentration (MBC) war diejenige Konzentration, die innerhalb von 30 min die Zahl KbE um 99 % reduzierte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

30

35

40

45

14

Tabelle 4

		MBC-Werte			
		Strepto- coccus mutans	Staphy- lococcus aureus	Pseudommes fluores- zens	Shewanella putrefa- ciens
5	Polyvinylamin, K-Wert 30	500	100	>2000	>2000
10	Copolymerisat, enthaltend 70 mol-% Vinyl amin-Einheiten und 30 mol-% Vinylalkohol- Einheiten, K-Wert 49	2000	100	500	500
15	Copolymerisat, enthaltend 80 mol-% Vinyl- amin-Einheiten MHK-Wert [ppm] für und 20 mol-% N-Vinylharnstoff- Einheiten, K-Wert 80	500	100	2000	2000
20					

25

30

35

40

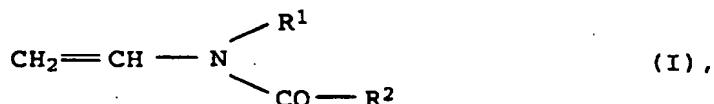
45

Patentansprüche**1. Verwendung von Polymerisaten, die**

5

(a) 0,1 bis 100 Mol-% Vinylamin-Einheiten oder Ethylenimin-Einheiten,

10 (b) 0 bis 99,9 Mol-% Einheiten mindestens eines Monomers aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



15

in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

20 Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkohol, C₁- bis C₆-Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₈-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und Anhydride, N-Vinylharnstoff, N-Vinylimidazolen und N-Vinylimidazolinen und

25 (c) 0 bis 5 Mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen

einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und (c) in mol-% immer 100 beträgt, als Biozid.

30

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisate einsetzt, die

(a) Vinylamin-Einheiten,

35

(b) N-Vinylformamid-, Vinylformiat-, Vinylacetat-, Vinylpropionat-, Vinylalkohol- und/oder N-Vinylharnstoff-Einheiten

40

einpolymerisiert enthalten.

45

16

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß man Polymerivate einsetzt, die

5 (a) 0,1 bis 100 Mol-% Vinylamin-Einheiten oder Ethylenimin-
Einheiten und

(b) 0 bis 99,9 Mol-% N-Vinylformamid-Einheiten

10 einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und
(c) in mol-% immer 100 beträgt.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man Polymerivate einsetzt, die

15 (a) 1 bis 99 Mol-% Vinylamin-Einheiten und

(b) 1 bis 99 Mol-% N-Vinylformamid-Einheiten

20 einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und
(c) in mol-% immer 100 beträgt und wobei die Polymerivate
einen K-Wert von 5 bis 300 (bestimmt nach H.Fikentscher in
5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer
Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) haben.

25 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man Polymerivate einsetzt, die

(a) 10 bis 90 Mol-% Vinylamin-Einheiten und

30 (b) 10 bis 90 Mol-% N-Vinylformamid-Einheiten

einpolymerisiert enthalten, wobei die Summe aus (a), (b) und
(c) in mol-% immer 100 beträgt und wobei die Polymerivate
einen K-Wert von 10 bis 120 (bestimmt nach H-Fikentscher in
5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer
Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) haben.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 97/01082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N33/04 A01N25/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, SUPPLEMENTS, vol. 9, 1985, BASEL CH, pages 25-33, XP002033696 E.F. PANIRIN ET AL.: "Biological activity of cationic polymers." cited in the application see page 26, Polymerisat 6 ---	1,3
X	US 4 463 193 A (JOHNSON THOMAS A ET AL) 31 July 1984 see column 1, line 11 - line 14 see column 4, line 27 - line 48 ---	1,3
X	US 3 714 259 A (LICHENWALTER A ET AL) 30 January 1973 see column 2, line 20 - line 35 see column 3, line 59 - line 64 ---	1,3
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 June 1997	08 July 1997 (08.07.97)

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No PCT/EP 97/01082

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 071 050 A (BASF AG) 9 February 1983 cited in the application ---	
A	EP 0 216 387 A (BASF AG) 1 April 1987 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01082

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4463193 A	31-07-84	AR 240449 A BR 8403668 A CA 1221385 A EP 0131958 A JP 1686446 C JP 2026620 B JP 60041641 A	30-04-90 02-07-85 05-05-87 23-01-85 11-08-92 12-06-90 05-03-85
US 3714259 A	30-01-73	NONE	
EP 0071050 A	09-02-83	DE 3128478 A DE 3213873 A AU 551448 B AU 8609282 A CA 1175192 A JP 1463320 C JP 58023809 A JP 63009523 B US 4421602 A CA 1183290 A US 4444667 A	03-02-83 27-10-83 01-05-86 27-01-83 25-09-84 28-10-88 12-02-83 29-02-88 20-12-83 26-02-85 24-04-84
EP 0216387 A	01-04-87	DE 3534273 A AU 588918 B AU 6311786 A CA 1287945 A DE 3687615 A JP 7070232 A JP 6076450 B JP 62074902 A US 4880497 A US 4978427 A US 4774285 A	02-04-87 28-09-89 02-04-87 20-08-91 11-03-93 14-03-95 28-09-94 06-04-87 14-11-89 18-12-90 27-09-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 97/01082

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A01N33/04 A01N25/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, SUPPLEMENTS, Bd. 9, 1985, BASEL CH, Seiten 25-33, XP002033696 E.F. PANIRIN ET AL.: "Biological activity of cationic polymers." in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 26, Polymerisat 6 ---	1,3
X	US 4 463 193 A (JOHNSON THOMAS A ET AL) 31.Juli 1984 siehe Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 14 siehe Spalte 4, Zeile 27 - Zeile 48 ---	1,3
X	US 3 714 259 A (LICHENWALTER A ET AL) 30.Januar 1973 siehe Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 35 siehe Spalte 3, Zeile 59 - Zeile 64 ---	1,3
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *' T' Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25.Juni 1997	08 Juli 1997 (08.07.97)
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: nationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01082

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 071 050 A (BASF AG) 9.Februar 1983 in der Anmeldung erwähnt -----	
A	EP 0 216 387 A (BASF AG) 1.April 1987 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01082

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4463193 A	31-07-84	AR 240449 A BR 8403668 A CA 1221385 A EP 0131958 A JP 1686446 C JP 2026620 B JP 60041641 A	30-04-90 02-07-85 05-05-87 23-01-85 11-08-92 12-06-90 05-03-85
US 3714259 A	30-01-73	KEINE	
EP 0071050 A	09-02-83	DE 3128478 A DE 3213873 A AU 551448 B AU 8609282 A CA 1175192 A JP 1463320 C JP 58023809 A JP 63009523 B US 4421602 A CA 1183290 A US 4444667 A	03-02-83 27-10-83 01-05-86 27-01-83 25-09-84 28-10-88 12-02-83 29-02-88 20-12-83 26-02-85 24-04-84
EP 0216387 A	01-04-87	DE 3534273 A AU 588918 B AU 6311786 A CA 1287945 A DE 3687615 A JP 7070232 A JP 6076450 B JP 62074902 A US 4880497 A US 4978427 A US 4774285 A	02-04-87 28-09-89 02-04-87 20-08-91 11-03-93 14-03-95 28-09-94 06-04-87 14-11-89 18-12-90 27-09-88

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)